Kereaktifan dan Sifat-Sifat Fizik Mangkin Oksida Timah (IV) Terubahsuai Terhadap Pengoksidaan Gas Karbon Monoksida

Wan Azelee Wan Abu Bakar *, Abd. Rahim Yacob,
Nor Aziah Buang, Imran Syakir Mohamad dan Yap Chui Peng

Jabatan Kimia, Fakulti Sains,
Universiti Teknologi Malaysia,
81310 UTM, Skudai,
Johor Bahru, Johor.

Abstrak

Oksida timah (IV) telah dikenalpasti sebagai mangkin yang berpotensi dalam rawatan emisi gas-gas toksik daripada kenderaan bermotor dan aktiviti industri. Selain itu aktiviti pemangkinannya juga boleh ditingkatkan apabila didop dengan beberapa oksida logam lain. Dalam kajian ini mangkin Co(II)-dop SnO_2 dan M/Co(II)-dop SnO_2 [M=Ni(II), Mn(IV)] disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Data aktiviti pemangkinan menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada pengkalsinan 600 °C menghasilkan pengoksidaan lengkap gas karbon monoksida pada suhu T_{100} = 150 °C. Teknik Pembelauan Sinar-X dan Mikroskopi Imbasan Elektron digunakan untuk mengkaji struktur dan morfologi mangkin berasaskan oksida timah (IV). Pencirian XRD ke atas sampel yang dikaji menunjukkan kehadiran fasa SnO_2 tetragonal, fasa CoO kubik, fasa Co_3O_4 kubik dan fasa Co_2SnO_4 kubik untuk suhu pengkalsinan 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C. Manakala, analisis SEM pula menggambarkan peningkatan saiz partikel yang berkadaran dengan peningkatan suhu pengkalsinan dan semua sampel yang dikaji memperlihatkan partikel berbentuk campuran tidak sekata dan butiran kecil.

Kata Kunci : Mangkin, Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

Abstract

Tin (IV) oxide has been identified as a potential catalyst in the treatment of toxic gasses emitted by vehicles and industries. The catalytic activity of tin (IV) oxide can be increased when doped with other metal oxides. In this research, Co(II)-doped SnO_2 and M/Co(II)-doped SnO_2 [M=Ni(II), Mn(IV)] were prepared using sol-gel modification method. The catalytic activity data illustrate that Ni(II)/Co(II)-doped SnO_2 (0.1:29.97:69.93) at 600 °C calcination gave complete CO oxidation at T_{100} = 150 °C. X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy techniques were used to investigate the structure and morphology of tin (IV) oxide based catalyst. The XRD results of the studied samples showed the existence of tetragonal SnO_2 phase, CoO cubic phase, Co_3O_4 cubic phase and Co_2SnO_4 cubic phase for the 400 °C, 600 °C, 800 °C and 1000 °C calcination temperatures. Furthermore, the SEM analysis results illustrate the enlargement of particle size with the increment of calcination temperatures and all the studied samples displayed the mixture of irregular and bead in shape.

Keywords: Catalyst, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM)

*** Penulis yang perlu dirujuk**

Pengenalan

Perkembangan sektor industri dan permotoran menyumbang kepada pencemaran atmosfera khasnya gas-gas beracun seperti NO_x, HC dan CO. Penggunaan pengubah pemangkinan (*catalytic converter*) dilihat berupaya menangani masalah ini. Walau bagaimanapun, pengubah pemangkinan kini yang menggunakan mangkin daripada logam platinum memerlukan kos yang amat tinggi [1]. Oleh itu, kajian intensif ke atas mangkin tak adi seperti oksida timah (IV) berjaya memperlihatkan kelebihan, antaranya harga yang lebih ekonomi dan kestabilan kimia yang tinggi [1].

Oksida timah (IV) jelas menunjukkan sifat aktiviti pemangkinan yang baik terutamanya apabila ditambahkan dengan unsur-unsur logam peralihan yang lain. Kajian kereaktifan mangkin berasaskan SnO_2 dengan bahan pendop seperti kobalt (II), mangan (IV) dan nikel (II) telah dilakukan. Sampel Co(II)-dop SnO_2 pada suhu pengkalsinan 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C memberikan pengoksidaan lengkap CO kepada CO_2, T_{100} = 175 °C, 180 °C, 250 °C dan 390 °C. Pengkalsinan 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 pula menunjukkan pengoksidaan lengkap, T_{100} = 220 °C, 150 °C, 260 °C dan 390 °C. Manakala sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 memberikan nilai T_{100} = 290 °C, 190 °C, 230 °C dan 400 °C [21.46 %] untuk masing-masing pengkalsinan 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C. Didapati suhu pengkalsinan pada 600 °C memberikan hasil aktiviti pemangkinan yang terbaik dan optimum. Dalam kertas kerja ini dilaporkan beberapa teknik pencirian bagi menganalisis struktur dan morfologi mangkin menggunakan teknik Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM).

Eksperimen

Penyediaan oksida timah (IV)

Oksida timah (IV) disediakan melalui pemendakan larutan akueus $SnCl_4$ dengan 33 % larutan NH_3 pada suhu bilik, pH 4 dan dibawah pengadukan yang sekata. Hasil mendakan kemudiannya dibasuh, diempar dan disiring dengan air suling tiga kali sehingga seminimum ion klorida tertinggal (kehadiran ion klorida diuji menggunakan larutan $AgNO_3$). Gel putih yang terbentuk kemudiannya dikeringkan pada suhu 120 °C selama 24 jam seterusnya memberikan hasil pepejal putih keperangan yang lutsinar. Hasil dititis dengan air suling tiga kali hingga membentuk serbuk dan dikeringkan semula pada 120 °C. Hasil akhir adalah serbuk putih SnO_2.

Penyediaan sol oksida timah (IV)

Oksida timah (IV) dilarutkan dalam kolina dan air suling tiga kali seterusnya diaduk sehingga membentuk larutan perang jernih. Hasil kemudiannya dikeringkan pada suhu 120 °C dan dihancurkan menjadi serbuk.

Penyediaan sampel Co(II)-dop SnO_2 dan M/Co(II)-dop SnO_2 [M=Ni(II), Mn(IV)]

Semua sampel disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Sampel Co(II)-dop SnO_2 (Co:Sn, nisbah atom 30:70), Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (Ni:Co:Sn, nisbah atom 0.1:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (Mn:Co:Sn, nisbah atom 0.3:29.91:69.79) dengan kuantiti tertentu dilarutkan di dalam air suling tiga kali dan diaduk selama 1 jam.

Hasil adalah larutan perang jernih dan dikeringkan pada suhu 120 °C selama 24 jam. Sampel kering seterusnya dikalsinkan pada suhu 400 °C dan 600 °C menggunakan relau *muffler* selama 17 jam. Kemudian dihancurkan menjadi serbuk halus dan dilakukan pencirian menggunakan teknik analisis Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM).

Pencirian

Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti pemangkinan dilakukan dengan menggunakan reaktor mikro padatan tetap. Sampel mangkin (0.3-0.5 g) dimasukkan ke dalam tiub kaca pyrex dan diaktifkan dalam reaktor pada suhu 300 °C selama satu jam di bawah aliran udara (21% O_2 + 79% N_2). Kemudian sampel dibiarkan sejuk pada suhu bilik. Seterusnya gas karbon monoksida di bawah keadaan kaya oksigen (4% CO + 20% O_2 + 76% N_2) dialirkan (96 mL/min) bagi melihat pengoksidaan lengkap CO kepada CO_2. Mod regangan CO dan CO_2 dikesan oleh FTIR pada kawasan 2230-2006 cm $^{-1}$ dan 2379-2259 cm $^{-1}$.

Pembelauan Sinar-X (XRD)

Pencirian ini menggunakan alat Difraktometer D5000 Siemens Kristalloflex dengan alur sinar-X Cu-K_α (λ: 1.540560 Å), sudut 2θ daripada 10° hingga 70° dengan mod saiz langkah 0.02 °/langkah dan masa langkah 0.4 saat/langkah. Difraktogram yang diperolehi diinterpretasi berdasarkan fail pembelauan serbuk (*Powder Diffraction File* atau PDF) [2].

Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

Alat model Philip XL 40 pada tenaga 10.0 KeV digunakan untuk mengkaji morfologi sampel. Pembesaran dilakukan sebanyak 500 kali pada skala 50 μm bagi setiap 2 cm.

Hasil dan Perbincangan

Ujian Aktiviti Pemangkinan

Jadual 1 menunjukkan aktiviti pemangkinan bagi ketiga-tiga mangkin yang disediakan pada suhu pengkalsinan 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C.

Jadual 1: Data aktiviti pemangkinan bagi mangkin Co(II)-dop SnO_2, Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2.

Sampel	**(T_{100}) (°C)**			
	400	**600**	**800**	**1000**
Co(II)-dop SnO_2	175	180	250	390
Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2	220	150	260	390
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2	290	190	230	400 [21.46 %]

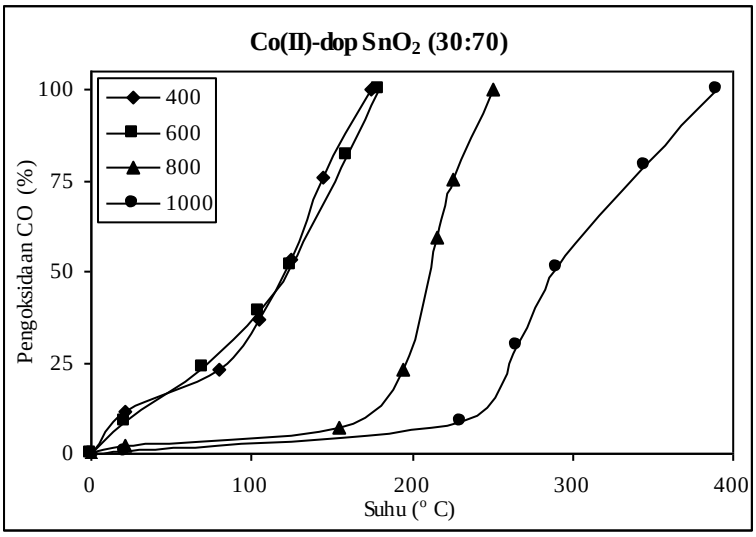
T_{100} = suhu pengoksidaan lengkap gas CO kepada CO_2

Rajah 1 menunjukkan sampel Co(II)-dop SnO_2 pada pengkalsinan 400 °C mengoksidakan gas CO dengan lengkap pada T_{100} = 175 °C. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan, keaktifan mangkin sedikit menurun untuk sampel yang dikalsinkan pada 600 °C dengan T_{100} = 180 °C. Tetapi pada suhu pengkalsinan yang lebih tinggi iaitu 800 °C dan 1000 °C didapati aktiviti pemangkinannya jauh merosot kepada T_{100} = 250 °C dan T_{100} = 390 °C.

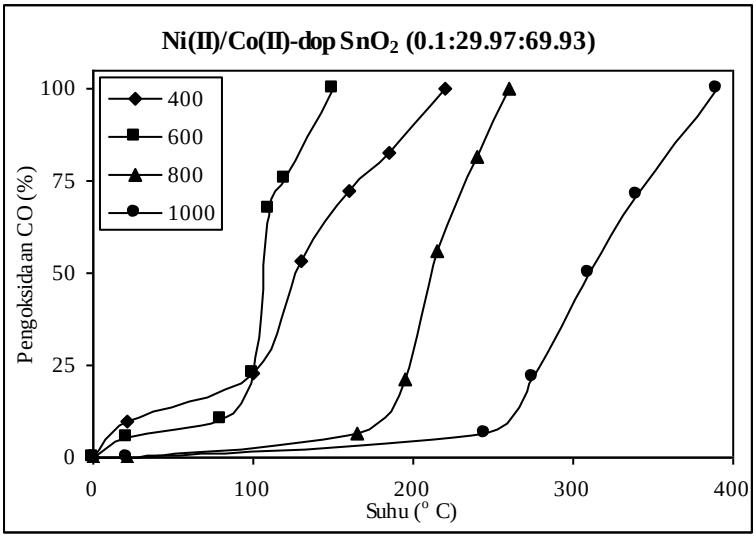
Bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (Rajah 2), didapati suhu pengkalsinan pada 600 °C memberikan aktiviti terbaik dengan T_{100} = 150 °C berbanding suhu pengkalsinan 400 °C, 800 °C dan 1000 °C dengan T_{100} = 220 °C, T_{100} = 260 °C dan T_{100} = 390 °C.

Graf pengoksidaan lengkap gas CO kepada CO_2 bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 ditunjukkan dalam Rajah 3. Pada suhu pengkalsinan 400 °C, gas CO lengkap dioksidakan pada T_{100} = 290 °C. Walaubagaimanapun, keaktifan jelas lebih baik apabila sampel dikalsinkan pada 600 °C dengan T_{100} = 190 °C tetapi kembali merosot pada suhu pengkalsinan 800 °C dan 1000 °C dengan masing-masing T_{100} = 230 °C dan T_{100} = 400 °C [21.46 %].

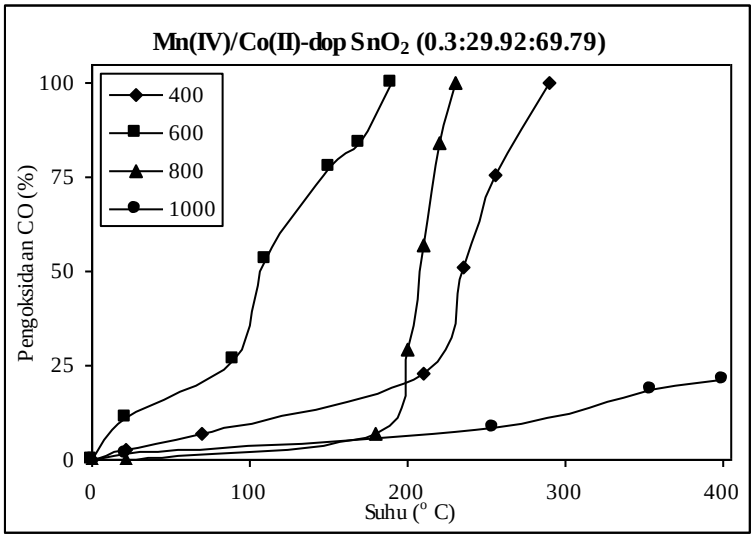
Secara keseluruhannya, sampel yang dikalsinkan pada suhu 600 °C memberikan hasil yang lebih baik berbanding lain-lain suhu pengkalsinan. Namun sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (Ni:Co:Sn, nisbah atom 0.1:29.97:69.93) yang dikalsinkan pada suhu 600 °C memberikan aktiviti pemangkinan terbaik dengan pengoksidaan lengkap gas CO kepada CO_2 pada, T_{100} = 150 °C.



Rajah 1: Graf pengoksidaan CO bagi mangkin Co(II)-dop SnO_2 pada pelbagai suhu pengkalsinan.



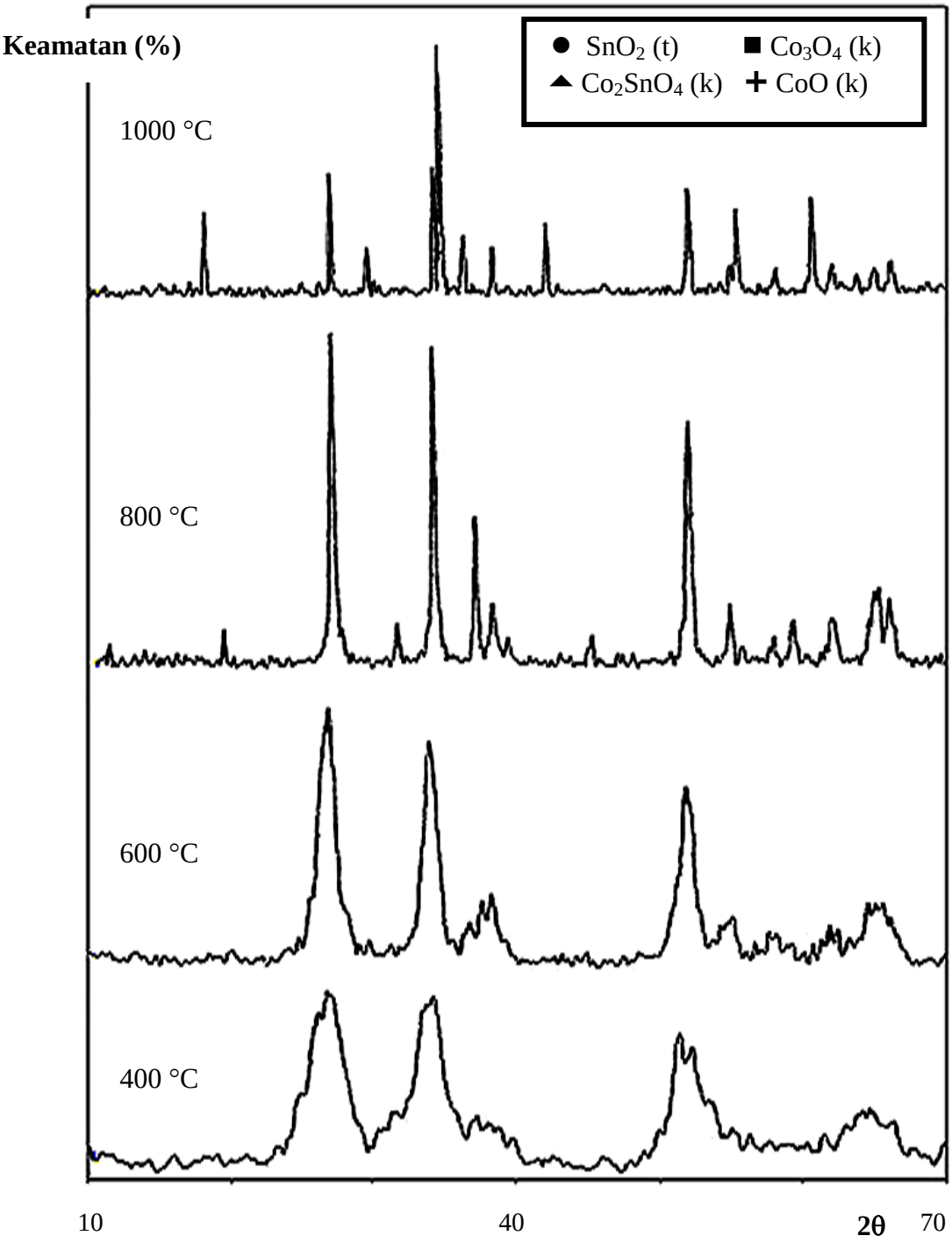
Rajah 2: Graf pengoksidaan CO bagi mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 pada pelbagai suhu pengkalsinan.



Rajah 3: Graf pengoksidaan CO bagi mangkin Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Analisis Pembelauan Sinar-X (XRD)

Corak difraktogram XRD bagi sampel Co(II)-dop SnO_2, Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 pada pelbagai suhu pengkalsinan ditunjukkan dalam Rajah 4, 5 dan 6 manakala data daripada analisis XRD disusun dalam Jadual 2, 3 dan 4. Maklumat mengenai perubahan fasa ke atas sampel yang dikalsinkan pada pelbagai suhu diintepretasi berdasarkan nilai 2θ dan nilai d seterusnya dibandingkan dengan nilai daripada Fail Pembelauan Serbuk (PDF) [2].



Rajah 4: Difraktogram XRD bagi Co(II)-dop SnO_2 (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Jadual 2: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Co(II)-dop SnO_2 (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å(PDF)	Deduksi
400	26.48	3.36	3.35	SnO_2(t)
	34.01	2.63	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	37.06	2.42	2.44	Co_3O_4(k)
	37.98	2.37	2.37	SnO_2(t)
	52.33	1.75	1.76	SnO_2(t)
	64.70	1.44	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
600	26.63	3.34	3.35	SnO_2(t)
	33.79	2.65	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	36.70	2.45	2.44	Co_3O_4(k)
	38.17	2.36	2.37	SnO_2(t)
	51.80	1.76	1.76	SnO_2(t)
	54.26	1.69	1.68	SnO_2(t)
	64.75	1.44	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
800	19.02	4.66	4.67	Co_3O_4(k)
	26.75	3.33	3.35	SnO_2(t)
	31.28	2.86	2.86	Co_3O_4(k)
	34.01	2.63	2.64, 2.62, 2.61	SnO_2(t), CoO(k), Co_2SnO_4(k)
	36.93	2.43	2.44	Co_3O_4(k)
	38.04	2.36	2.37	SnO_2(t)
	39.14	2.30	2.31	SnO_2(t)
	44.99	2.01	2.02	Co_3O_4(k)
	51.97	1.76	1.76	SnO_2(t)
	54.87	1.67	1.68	SnO_2(t)
	57.98	1.59	1.59	SnO_2(t)
	59.38	1.56	1.56	Co_3O_4(k)
	62.00	1.50	1.50	SnO_2(t)
	65.42	1.43	1.43	Co_3O_4(k)
	66.03	1.41	1.42	SnO_2(t)
1000	17.93	4.94	4.99	Co_2SnO_4(k)
	26.77	3.33	3.35	SnO_2(t)
	29.38	3.04	3.06	Co_2SnO_4(k)
	34.09	2.63	2.64	SnO_2(t)
	34.55	2.59	2.62, 2.61	CoO(k), Co_2SnO_4(k)
	36.18	2.48	2.49	Co_2SnO_4(k)
	38.10	2.36	2.37	SnO_2(t)
	41.94	2.15	2.16	Co_2SnO_4(k)
	51.97	1.76	1.76	SnO_2(t)
	55.35	1.66	1.66	Co_2SnO_4(k)
	58.16	1.58	1.59	SnO_2(t)
	60.63	1.53	1.53	Co_2SnO_4(k)
	62.13	1.49	1.50	SnO_2(t)
	64.99	1.43	1.44	SnO_2(t)
	66.27	1.41	1.42	SnO_2(t)

t: tetragonal, k: kubik

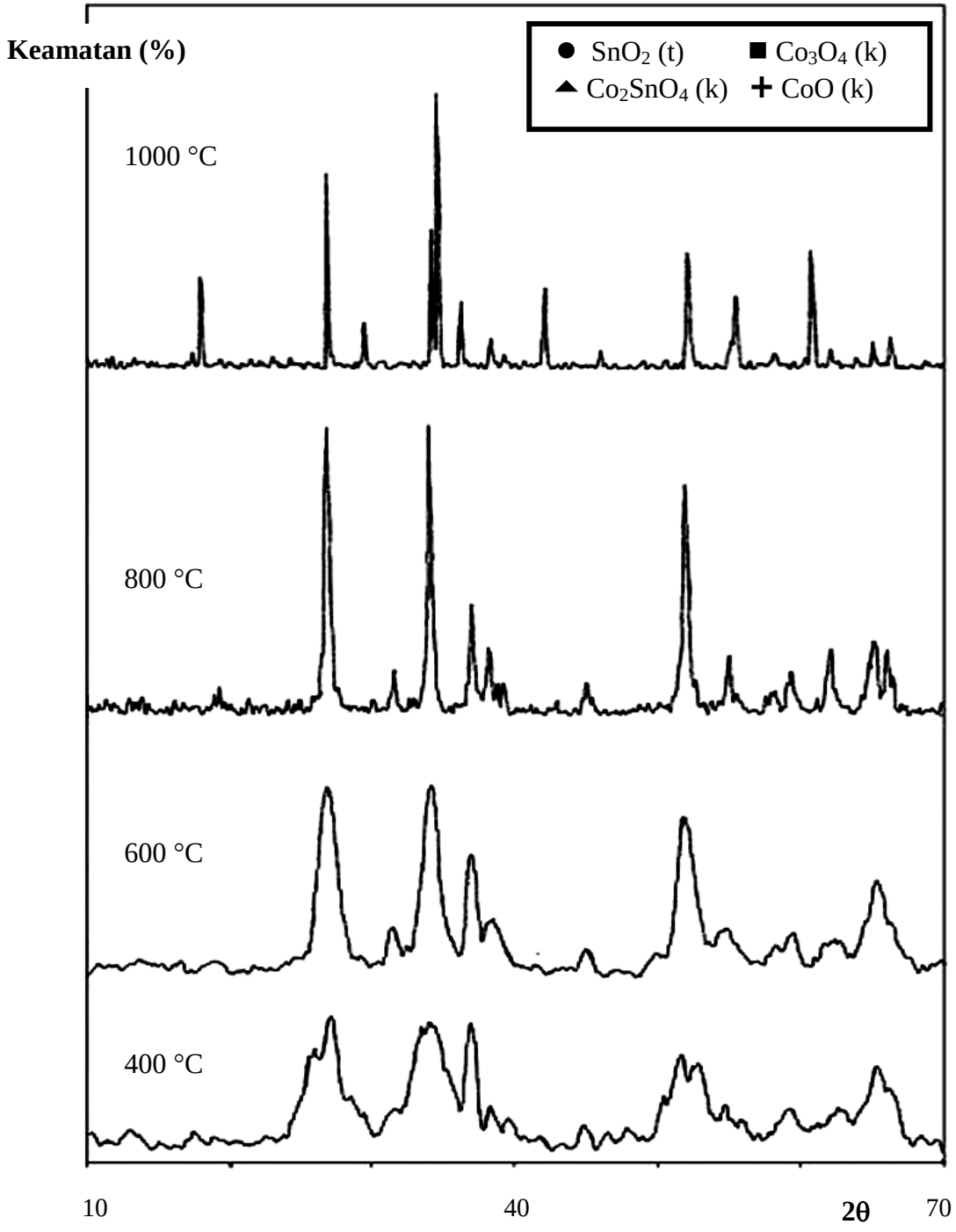
Mangkin Co(II)-dop SnO_2 (rujuk Jadual 2) yang dikalsinkan pada 400 °C menunjukkan kehadiran fasa oksida timah (SnO_2) tetragonal dan fasa oksida kobalt (Co_3O_4 dan CoO) kubik. Puncak SnO_2 diperolehi pada nilai 2θ = 26.48, 34.01, 37.98, 52.33 dan 64.70 ° atau pada nilai d = 3.36, 2.63, 2.37, 1.75 dan 1.44 Å [PDF nilai d = 3.35, 2.64, 2.37, 1.76 dan 1.42 Å], Co_3O_4 pada 2θ = 37.06 dan 64.70 ° atau pada nilai d = 2.42 dan 1.44 Å [PDF

nilai d = 2.44 dan 1.43 Å] dan berlakunya pertindihan puncak bagi fasa CoO dan Co_3O_4 kubik dengan puncak SnO_2 pada nilai 2θ = 34.01 dan 64.70 ° atau pada nilai d = 2.63 dan 1.44 Å [PDF nilai d = 2.62 dan 1.43 Å].

Pengkalsinan pada suhu 600 °C menunjukkan tiada perubahan fasa yang berlaku kecuali wujudnya satu puncak baru SnO_2 pada nilai 2θ = 54.26 ° atau pada nilai d = 1.69 Å [PDF nilai d = 1.68 Å].

Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800 °C menghadirkan puncak baru SnO_2 dengan struktur tetragonal pada nilai 2θ = 39.14, 57.98 dan 62.00 ° atau pada nilai d = 2.30, 1.59 dan 1.50 Å [PDF nilai d = 2.31, 1.59 dan 1.50 Å] dan struktur kubik Co_3O_4 pada nilai 2θ = 19.02, 31.28, 44.99 dan 59.38 ° atau nilai d = 4.66, 2.86, 2.01 dan 1.56 Å [PDF nilai d = 4.67, 2.86, 2.02 dan 1.56 Å]. Manakala puncak Co_3O_4 dan puncak SnO_2 pada nilai 2θ = 64.75 ° tidak lagi bertindih sebaliknya membentuk dua puncak baru dengan nilai 2θ = 65.42 dan 66.03 ° atau pada nilai d = 1.43 dan 1.41 Å [PDF nilai d = 1.43 dan 1.42 Å]. Satu sebatian ternari bagi Co_2SnO_4 dengan struktur kubik dijangkakan bertindihan dengan puncak SnO_2 dan CoO pada nilai 2θ = 34.01 ° atau pada nilai d = 2.63 Å [PDF nilai d = 2.61 Å].

Pengkalsinan pada suhu 1000 °C pula menunjukkan kewujudan fasa Co_2SnO_4 dengan struktur kubik pada nilai 2θ = 17.93, 29.38, 34.55, 36.18, 41.94, 55.35 dan 60.63 ° atau pada nilai d = 4.94, 3.04, 2.59, 2.48, 2.15, 1.66 dan 1.53 Å [PDF nilai d = 4.99, 3.06, 2.61, 2.49, 2.16, 1.66 dan 1.53 Å]. Satu puncak baru SnO_2 diperolehi pada nilai 2θ = 64.99 ° atau pada nilai d = 1.41 Å [PDF nilai d = 1.44 Å] dan dua puncak SnO_2 pada nilai = 2.31 dan 1.68 Å pada suhu pengkalsinan sebelumnya didapati hilang pada suhu pengkalsinan ini. Selain itu, puncak CoO dijangka masih bertindihan dengan puncak Co_2SnO_4 pada nilai 2θ = 34.55 ° sebaliknya puncak SnO_2 terpisah membentuk puncak baru pada nilai 2θ = 34.09 ° atau pada nilai d = 2.63 Å [PDF nilai d = 2.64 Å]. Didapati puncak pada nilai 2θ ≈ 34.00 ° menunjukkan keamatan yang tinggi disebabkan berlakunya pertindihan bagi fasa SnO_2, CoO dan Co_2SnO_4. Manakala, tiada puncak Co_3O_4 dicerap pada suhu pengkalsinan ini.



Rajah 5: Difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

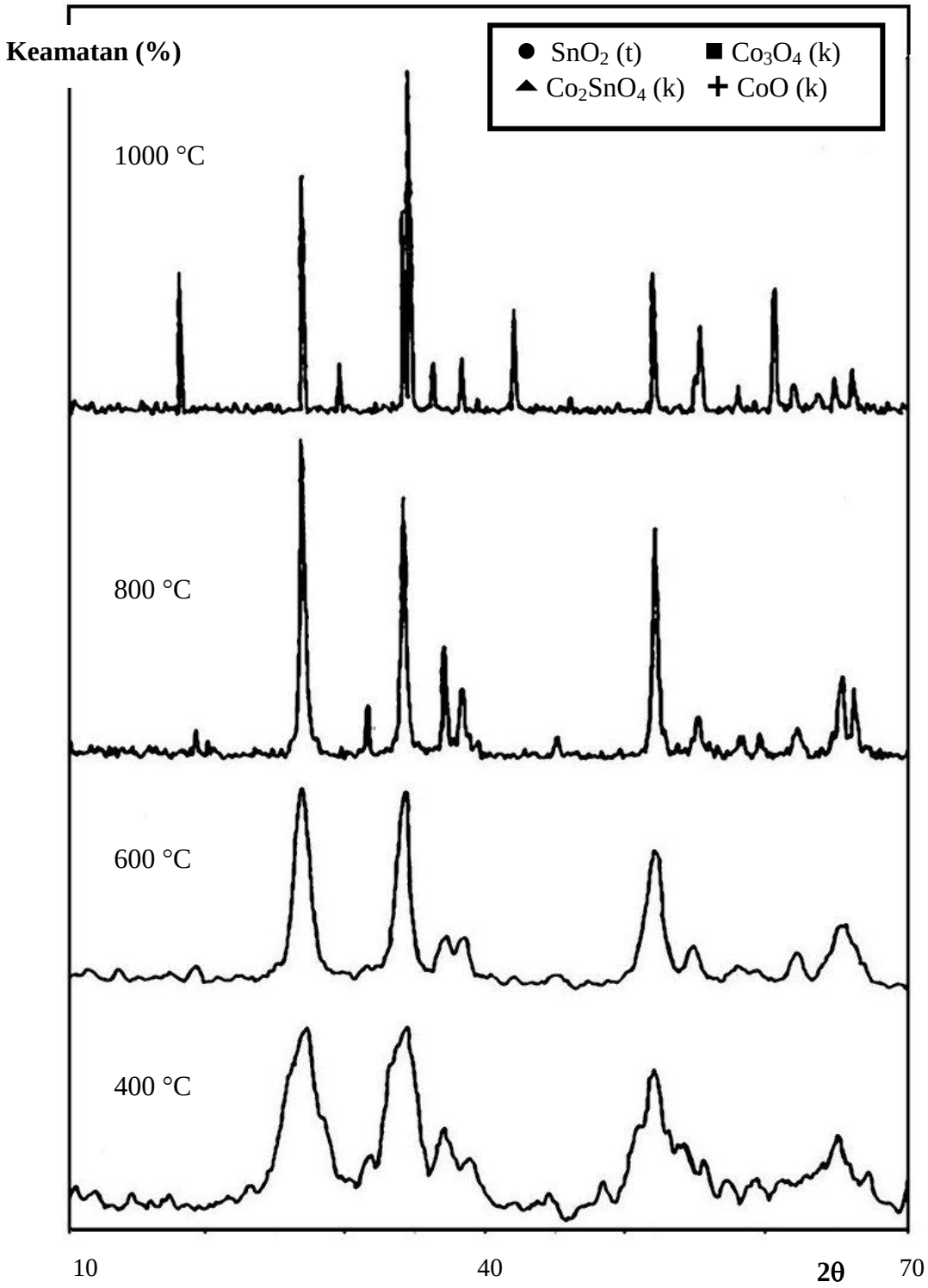
Jadual 3: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å(PDF)	Deduksi
400	27.06	3.29	3.35	SnO_2(t)
	33.40	2.68	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	37.01	2.43	2.44	Co_3O_4(k)
	38.44	2.34	2.37	SnO_2(t)
	51.27	1.78	1.76	SnO_2(t)
	64.31	1.45	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
600	26.78	3.33	3.35	SnO_2(t)
	31.51	2.84	2.86	Co_3O_4(k)
	33.96	2.64	2.64	SnO_2(t)
	34.32	2.61	2.62	CoO(k)
	36.93	2.43	2.44	Co_3O_4(k)
	38.25	2.35	2.37	SnO_2(t)
	52.01	1.76	1.76	SnO_2(t)
	58.49	1.58	1.61	CoO(k)
	65.50	1.42	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
800	26.77	3.33	3.35	SnO_2(t)
	31.40	2.85	2.86	Co_3O_4(k)
	34.01	2.63	2.64, 2.62, 2.61	SnO_2(t), CoO(k), Co_2SnO_4(k)
	36.89	2.43	2.44	Co_3O_4(k)
	38.04	2.36	2.37	SnO_2(t)
	39.14	2.30	2.31	SnO_2(t)
	44.93	2.02	2.02	Co_3O_4(k)
	51.94	1.76	1.76	SnO_2(t)
	54.93	1.67	1.68	SnO_2(t)
	59.32	1.56	1.56	Co_3O_4(k)
	62.13	1.49	1.50	SnO_2(t)
	65.05	1.43	1.43	Co_3O_4(k)
	66.09	1.41	1.42	SnO_2(t)
1000	17.87	4.96	4.99	Co_2SnO_4(k)
	26.72	3.33	3.35	SnO_2(t)
	29.31	3.05	3.06	Co_2SnO_4(k)
	34.04	2.63	2.64	SnO_2(t)
	34.51	2.60	2.62, 2.61	CoO(k), Co_2SnO_4(k)
	36.09	2.49	2.49	Co_2SnO_4(k)
	38.04	2.36	2.37	SnO_2(t)
	41.91	2.15	2.16	Co_2SnO_4(k)
	51.95	1.76	1.76	SnO_2(t)
	55.24	1.66	1.66	Co_2SnO_4(k)
	60.63	1.53	1.53	Co_2SnO_4(k)
	64.87	1.44	1.44	SnO_2(t)
	66.03	1.41	1.42	SnO_2(t)

t: tetragonal, k: kubik

Bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (rujuk Jadual 3), pengkalsinan pada 400 °C menunjukkan kehadiran fasa yang serupa dengan sampel Co(II)-dop SnO_2 pada suhu pengkalsinan yang sama. Tetapi pada suhu 600 °C, perubahan fasa yang terbentuk dikenalpasti sebagai Co_3O_4 dengan struktur kubik pada nilai 2θ = 31.51 ° atau pada nilai d = 2.84 Å [PDF nilai d = 2.86 Å] dan bersama-sama dengan struktur kubik CoO pada nilai 2θ = 34.32 dan 58.49 ° atau nilai d = 2.61 dan 1.58 Å [PDF nilai d = 2.62 dan 1.61 Å]. Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800 °C dan 1000 °C juga menunjukkan

perubahan fasa yang hampir serupa berbanding dengan sampel Co(II)-dop SnO_2 pada suhu pengkalsinan yang sama. Tetapi berlakunya kehilangan puncak bagi fasa CoO pada PDF nilai d = 1.61 Å pada suhu 800 °C dan puncak-puncak bagi SnO_2 pada PDF nilai d = 2.31, 1.68, 1.50 dan 1.43 Å untuk pengkalsinan 1000 °C.



Rajah 6: Difraktogram XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (0.3:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Jadual 4: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (0.3:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å(PDF)	Deduksi
400	26.91	3.31	3.35	SnO_2(t)
	31.41	2.85	2.86	Co_3O_4(k)
	33.94	2.64	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	36.55	2.46	2.44	Co_3O_4(k)
	37.92	2.37	2.37	SnO_2(t)
	50.52	1.81	1.76	SnO_2(t)
	64.68	1.44	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
600	26.64	3.34	3.35	SnO_2(t)
	31.32	2.85	2.86	Co_3O_4(k)
	33.98	2.64	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	36.92	2.43	2.44	Co_3O_4(k)
	38.46	2.34	2.37	SnO_2(t)
	51.94	1.76	1.76	SnO_2(t)
	65.35	1.43	1.43, 1.42	Co_3O_4(k), SnO_2(t)
800	19.02	4.66	4.67	Co_3O_4(k)
	26.63	3.34	3.35	SnO_2(t)
	31.28	2.86	2.86	Co_3O_4(k)
	33.98	2.64	2.64, 2.62	SnO_2(t), CoO(k)
	36.88	2.44	2.44	Co_3O_4(k)
	38.04	2.36	2.37	SnO_2(t)
	44.75	2.02	2.02	Co_3O_4(k)
	51.89	1.76	1.76	SnO_2(t)
	54.93	1.67	1.68	SnO_2(t)
	59.38	1.56	1.56	Co_3O_4(k)
	62.06	1.49	1.50	SnO_2(t)
	65.23	1.43	1.43	Co_3O_4(k)
	66.03	1.41	1.42	SnO_2(t)
1000	17.90	4.95	4.99	Co_2SnO_4(k)
	26.72	3.33	3.35	SnO_2(t)
	29.39	3.04	3.06	Co_2SnO_4(k)
	34.04	2.63	2.64	SnO_2(t)
	34.52	2.60	2.62, 2.61	CoO(k), Co_2SnO_4(k)
	36.11	2.49	2.49	Co_2SnO_4(k)
	38.12	2.36	2.37	SnO_2(t)
	41.89	2.16	2.16	Co_2SnO_4(k)
	51.93	1.76	1.76	SnO_2(t)
	55.28	1.66	1.66	Co_2SnO_4(k)
	60.65	1.53	1.53	Co_2SnO_4(k)
	64.87	1.44	1.44	SnO_2(t)
	66.09	1.41	1.42	SnO_2(t)

t: tetragonal, k: kubik

Mangkin Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (rujuk Jadual 4) yang dikalsinkan pada 400 °C juga menunjukkan kehadiran fasa oksida timah (SnO_2) tetragonal dan fasa oksida kobalt (Co_3O_4 dan CoO) kubik. Puncak SnO_2 diperolehi pada nilai 2θ = 26.91, 33.94, 37.92, 50.52 dan 64.68 °. Puncak Co_3O_4 pada 2θ = 37.06 ° dan satu puncak baru pada 2θ = 31.41 °. Pertindihan puncak turut berlaku bagi fasa CoO dan Co_3O_4 kubik dengan puncak SnO_2 dan dicerap pada nilai 2θ = 33.94 dan 64.68 °. Pengkalsinan pada suhu 600 °C menunjukkan cerapan fasa yang serupa dengan suhu pengkalsinan sebelumnya.

Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800 °C menunjukkan kehadiran puncak baru bagi fasa SnO_2 tetragonal pada nilai 2θ = 54.93 dan 62.06 ° atau pada nilai d = 1.67 dan 1.50 Å [PDF nilai d = 1.68 dan 1.50 Å] dan struktur kubik Co_3O_4 pada nilai 2θ = 19.02, 44.75 dan 59.38 ° atau nilai d = 4.66, 2.02 dan 1.56 Å [PDF nilai d = 4.67, 2.02 dan 1.56 Å]. Diikuti dengan pemisahan puncak Co_3O_4 dan puncak SnO_2 pada masing-masing nilai d = 1.43 dan 1.41 Å [PDF nilai d = 1.43 dan 1.42 Å]. Manakala, puncak SnO_2 dan CoO dijangkakan bertindihan dengan pada nilai 2θ = 33.98 ° atau pada nilai d = 2.64 Å [PDF nilai d = 2.64 dan 2.62 Å].

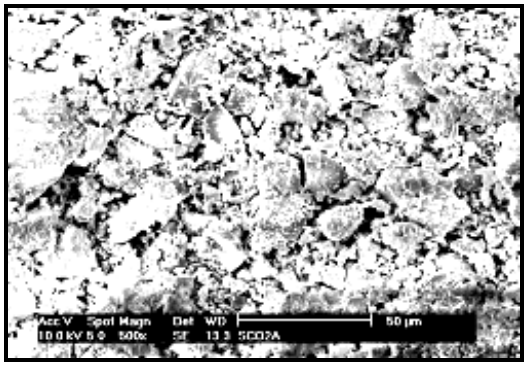
Pengkalsinan pada suhu 1000 °C pula jelas menggambarkan kehadiran sebatian ternari Co_2SnO_4 dengan struktur kubik pada nilai 2θ = 17.90, 29.39, 34.52, 36.11, 41.89, 55.28 dan 60.65 °. Dua puncak SnO_2 pada PDF nilai d = 1.68 dan 1.50 Å yang wujud pada suhu pengkalsinan sebelumnya didapati hilang pada suhu pengkalsinan ini. Puncak CoO yang bertindihan dengan puncak SnO_2 pada suhu pengkalsinan 800 °C kini dijangkakan bertindihan dengan puncak Co_2SnO_4 pada nilai 2θ = 34.52 ° sebaliknya puncak baru SnO_2 terbentuk pada nilai 2θ = 34.04 °. Ini berdasarkan puncak dengan keamatan yang tinggi dicerap pada nilai 2θ = 34.52 ° yang berpunca daripada pertindihan CoO dan Co_2SnO_4. Jelas diperhatikan bahawa kewujudan sebatian ternari menyebabkan semua puncak Co_3O_4 hilang.

Secara amnya, analisis XRD memberikan maklumat mengenai perubahan fasa dan transformasi struktur ke atas mangkin. Selain itu, ia turut memperlihatkan sifat kehabluran mangkin. Berdasarkan ketiga-tiga corak difraktogram XRD (Rajah 4, 5 dan 6) didapati pada suhu pengkalsinan yang rendah iaitu 400 °C dan 600 °C jelas menunjukkan keadaan puncak yang lebar dan menggambarkan sampel masih bersifat amorfus. Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 800 °C dan 1000 °C, memberikan puncak-puncak yang tajam dengan keamatan yang tinggi dan ini menunjukkan bertambahnya sifat kehabluran mangkin [3]. Pada takat pencerapan oksida ternari (Co_2SnO_4) didapati aktiviti pemangkinan merosot kesan daripada berlakunya tindak balas keadaan pepejal dalam sistem sebatian ini. Ini akan menyebabkan keberkesanan penjerapan menurun dan seterusnya mengurangkan tapak aktif permukaan mangkin. Justeru itu penjerapan gas-gas permukaan turut berkurang dan menyebabkan berlakunya pedeaktifan aktiviti mangkin.

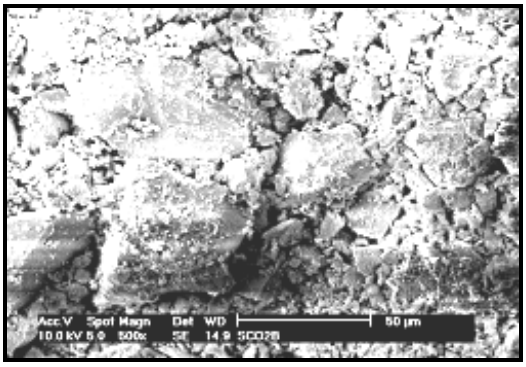
Ujian aktiviti pemangkinan menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C adalah terbaik dengan T_{100} (CO)= 150 °C. Aktiviti pemangkinan adalah baik apabila mangkin itu mempunyai campuran spesies CoO dan Co_3O_4 serta campuran nombor pengoksidaan +2 dan +3 ($Co^{3+} > Co^{2+}$). Hal ini akan menyebabkan lebih banyak wujudnya tapak aktif pada pemukaan mangkin. Seperti yang dijangkakan, puncak untuk bahan pendop kedua iaitu oksida nikel dan oksida mangan tidak dapat dicerap dalam analisis XRD disebabkan oleh nisbah jisim yang terlalu kecil.

Analisis Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

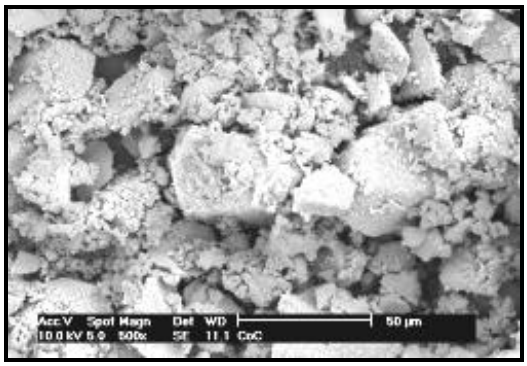
Mikrograf SEM bagi sampel Co(II)-dop SnO_2, Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 pada pelbagai suhu pengkalsinan ditunjukkan pada Rajah (7-9). Pembesaran 500 kali dilakukan ke atas semua sampel pada skala 50 μm bagi setiap 2 cm.



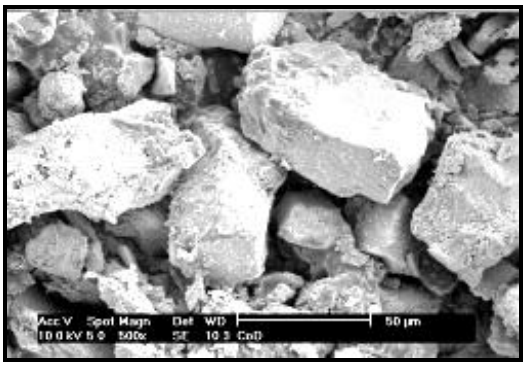
400 °C



600 °C



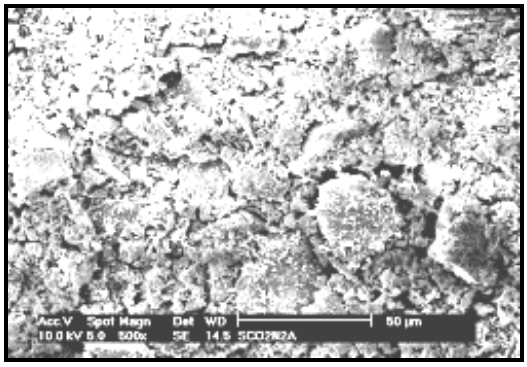
800 °C



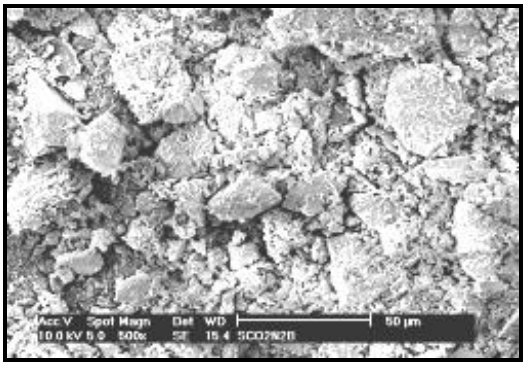
1000 °C

Rajah 7: Mikrograf SEM bagi Co(II)-dop SnO_2 (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala : 50 μm = 2 cm ; Pembesaran : X 500).

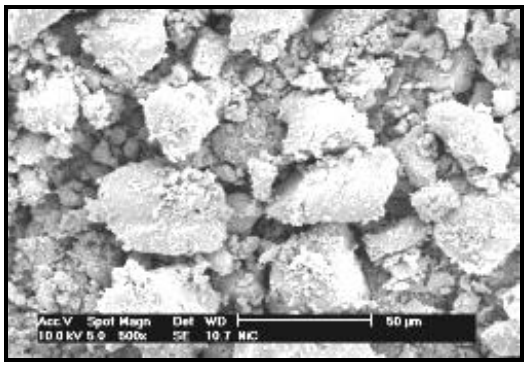
Seperti digambarkan pada Rajah 7, partikel primer bagi sampel Co(II)-dop SnO_2 pada suhu pengkalsinan 400 °C menunjukkan saiz partikel adalah pelbagai dan berada dalam julat di antara 8 - 40 μm. Struktur ini memperlihatkan keadaan amorfus di dalam analisis XRD. Pada suhu pengkalsinan seterusnya, 600 °C, memberikan bentuk bahan dengan partikel saiz yang lebih besar pada julat 15 - 65 μm. Ini berkadaran dengan pengurangan sifat amorfus bahan. Pada 800 °C, saiz partikel terus meningkat di antara julat 20 - 80 μm disebabkan berlakunya proses pengagglomeratan di mana partikel primer mengaggregat membentuk partikel sekunder [4]. Walau bagaimanapun, pada 1000 °C memperlihatkan transformasi partikel primer kepada partikel sekunder dengan saiz purata di antara 25 - 100 μm. Ia menggambarkan bentuk partikel dengan sisi yang jelas merujuk kepada darjah kehabluran yang tinggi pada bahan tersebut. Pemerhatian ini bersesuaian dengan kehadiran puncak tajam dengan keamatan yang tinggi dalam corak difraktogram XRD.



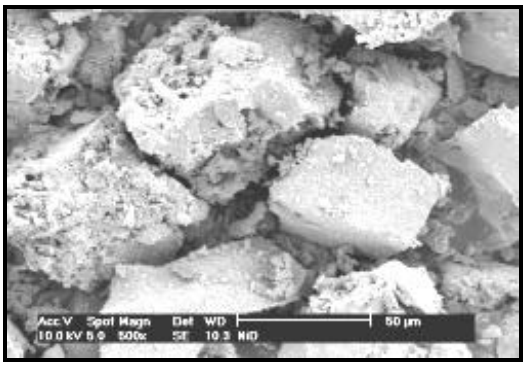
400 °C



600 °C



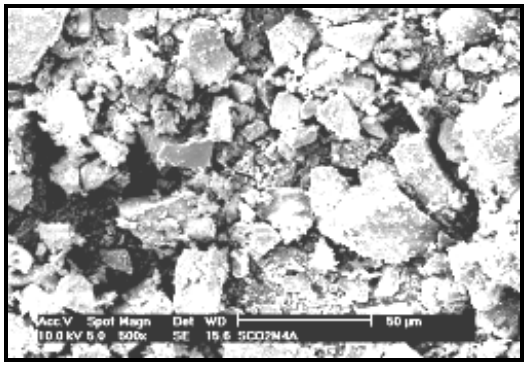
800 °C



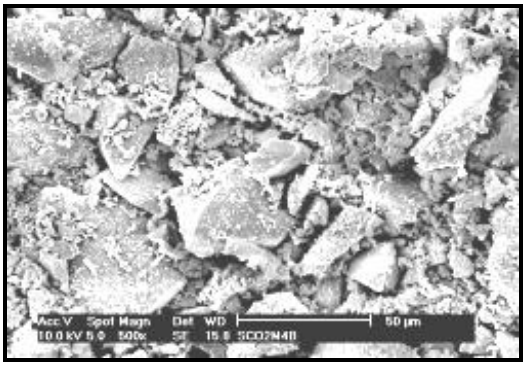
1000 °C

Rajah 8: Mikrograf SEM bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala : 50 μm = 2 cm ; Pembesaran : X 500).

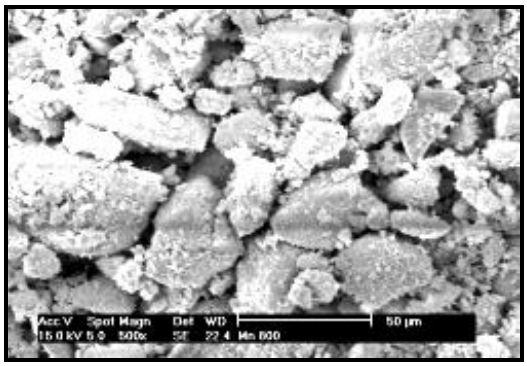
Sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (Rajah 8) juga menunjukkan saiz partikel yang pelbagai di sekitar julat 12 - 40 μm pada pengkalsinan 400 °C. Struktur memperlihatkan sifat amorfus, campuran yang tidak sekata dan berbentuk butiran kecil. Pengkalsinan seterusnya pada suhu 600 °C menggambarkan peningkatan saiz partikel di antara 17 - 50 μm. Namun, kehomogenan bahan asas dan bahan pendop menyebabkan perubahan dan bentuk partikel tidak jelas. Ini disebabkan oleh proses pengaggregatan iaitu partikel-partikel mendekati antara satu sama lain dan seterusnya memberikan kesan kepada saiz partikel. Pada suhu 800 °C pula, saiz partikel adalah di sekitar 20 - 75 μm. Pemerhatian ini disebabkan oleh pertumbuhan partikel sekunder hasil daripada proses pengagglomeratan partikel primer. Manakala pada suhu pengkalsinan 1000 °C, mikrograf menunjukkan terjadinya proses pensinteran iaitu penghijrahan partikel ke sempadan butiran seterusnya menyebabkan saiz partikel bertambah dalam julat 35 - 100 μm.



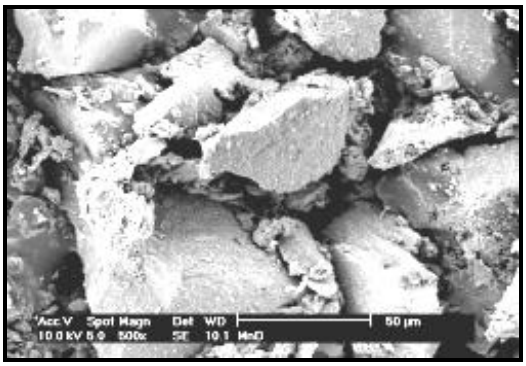
400 °C



600 °C



800 °C



1000 °C

Rajah 9: Mikrograf SEM bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (0.3:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala : 50 μm = 2 cm ; Pembesaran : X 500).

Seterusnya untuk sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (Rajah 9) didapati saiz partikel dalam julat 10 - 45 μm untuk pengkalsinan 400 °C dan meningkat kepada 15 - 55 μm untuk pengkalsinan 600 °C. Namun begitu sampel ini masih mengekalkan partikel berbentuk butiran kecil yang tidak sekata. Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 800 °C dan seterusnya 1000 °C juga memperlihatkan berlakunya pertambahan saiz partikel dalam julat 25 - 80 μm dan 45 - 95 μm dengan darjah kehabluran yang tinggi. Pertambahan saiz partikel akan menyebabkan pengurangan luas permukaan sampel.

Kesimpulan

Mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.1:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C memberikan aktiviti pemangkinan terbaik dan paling optimum terhadap pengoksidaan gas karbon monoksida, T_{100} = 150 °C. Kajian struktur menunjukkan bahawa kehadiran fasa kubik CoO dan Co_3O_4 dengan campuran nombor pengoksidaan +2 dan +3 (Co^{3+} > Co^{2+}) dalam sampel mangkin yang dikaji meningkatkan aktiviti pemangkinan. Kehadiran pendop kedua nikel pada sampel mangkin ini dikenalpasti meningkatkan kehadiran fasa Co_3O_4 dan seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Oleh itu, Ni^{2+} menggalakkan pengoksidaan Co^{2+} kepada Co^{3+}. Kajian morfologi sampel mangkin ini pada suhu pengkalsinan yang sama memperlihatkan sifat amorfus dan berbentuk butiran kecil yang tidak sekata.

Penghargaan

Kami mengucapkan setinggi-tinggi terima kasih kepada Unit Penyelidikan dan Pembangunan UTM melalui Vot 72008 dan 72299 serta Bahagian Biasiswazah UTM kerana membiayai penyelidikan ISM.

Rujukan

Wan Azelee Wan Abu Bakar (1995), "Non Noble Metal Environment Catalyst: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity", Tesis Doktor Falsafah, University of Nottingham, United Kingdom.

Powder Diffraction File Inorganic Phases (1995), International Centre for Diffraction Data, American Society of Testing Material.

Matan K., Zhao D., Goldfard D., Azelee W., Daniell D., Harisson P. G., (1995), *J. Phys. Chem.*, **99**, 9966.

Nor Aziah Buang (2000), "Zirconia Based Catalyst for Environmental Emission Control: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity", Tesis Doktor Falsafah, Universiti Teknologi Malaysia.